

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-130743

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 7 C 309/10		C 0 7 C 309/10
303/32		303/32
C 0 8 F 16/14		C 0 8 F 16/14
C 2 5 B 13/08	3 0 2	C 2 5 B 13/08
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02
		P

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-311776

(22) 出願日 平成9年(1997)11月13日

(31) 優先権主張番号 特願平9-230143

(32) 優先日 平9(1997)8月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006208

三菱重工株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 吉山 隆士

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工株式会社基盤技術研究所内

(72) 発明者 上田 隆

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工株式会社基盤技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 光石 俊郎 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 収率を低下させる主要因である環化反応の発生を抑え、目的とする官能基を有するペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体を高収率で安価に製造する方法を提供する。

【解決手段】 $CF_2 = CF (OCF_2 CFY)_n OC$
 $F_2 CF_2 I$ (但し、式中のYはフッ素又はトリフルオロメチル基、nは1~3の整数を表す。) で表されるヨウ化ペルフルオロアルキルビニルエーテルに、亜鉛又は亜鉛-銅系合金の存在下、極性溶媒中で亜硫酸水素ナトリウムを作用させ、 $CF_2 = CF (OCF_2 CFY)_n$
 $OCF_2 CF_2 SO_3 Na$ で表される化合物を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{OCF}_2\text{CFY})_n\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ (但し、式中のYはフッ素又はトリフルオロメチル基、nは1～3の整数を表す。)で表されるヨウ化ペルフルオロアルキルビニルエーテルに、亜鉛又は亜鉛-銅系合金の存在下、極性溶媒中で亜硫酸水素ナトリウムを作用させ、 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{OCF}_2\text{CFY})_n\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ で表される化合物を得ることを特徴とするペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、官能基を有するペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】官能基を有するペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体は、イオン交換膜を製造するための官能基モノマーとして有用であり、スルホン酸基を導入することで機能性を有する高分子化合物を製造することができる。このスルホン酸基のイオン交換性に基づいて様々な利用方法が考えられており、固体高分子電解質膜として燃料電池や水分分解装置等に使用されている。

【0003】従来、上記スルホン酸型官能基を有するペルフルオロアルキルビニルエーテルの製造方法として、官能基を有する酸フッ化物をヘキサフルオロプロペンオキサイド(HFPO)と反応させ、得られたエポキシ付加物を熱分解して官能基を有するペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体を製造する方法が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この官能基を有するペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の製造方法は、以下のような問題点があり、コストが高くなるという問題がある。

①原料である官能基を有する酸フッ化物の合成には、特殊な工程が必要となり、また、これらの試薬の購入が難しい。

②原料の官能基を有するエポキシ付加物を熱分解して目的物を合成しようとすると、環化反応により異なった化合物が生じるため収率が低い。

【0005】本発明は収率を低下させる主要因である環化反応の発生を抑え、目的とする官能基を有するペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体を高収率で安価に製造する方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決する本発明のペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の製造方法は、 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{OCF}_2\text{CFY})_n\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ (但し、式中のYはフッ素又はトリフルオロメチル基、nは1～3の整数を表す。)で表されるヨウ化ペ

ルフルオロアルキルビニルエーテルに、亜鉛又は亜鉛-銅系合金の存在下、極性溶媒中で亜硫酸水素ナトリウムを作用させ、 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{OCF}_2\text{CFY})_n\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ で表される化合物を得ることを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明にかかるペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の製造方法の実施形態を説明する。

10 【0008】本発明はヨウ化ペルフルオロアルキルビニルエーテルと亜硫酸水素ナトリウムとを、活性金属として亜鉛又は亜鉛-銅系合金粉末の存在下にて反応させるものである。

【0009】ここで、原料となるヨウ化ペルフルオロアルキルビニルエーテルは、ヨウ化ジフルオロアセチルフルオリド(ICF_2CFO)のような酸フルオリド化合物とヘキサフルオロプロペンキサイドとを、テトラグライム中セシウムフルオリドを触媒として反応し、得られた化合物をアルカリ処理後250℃で熱分解

20 することにより得ることができる。

【0010】添加する亜鉛又は亜鉛-銅系合金は、活性部位を多くするため粉状で反応に供することが好ましい。ここで、亜鉛-銅系合金の配合比はモル比で1:1～1:0.01の範囲が好ましい。これはこの範囲外であると、反応に寄与する亜鉛の含有量の低下により、目的とする反応の反応速度が低下するため、好ましくないからである。また、上記亜鉛-銅系合金を添加すると反応時に銅が抜けて活性な亜鉛を得ることができるため、亜鉛単独のものよりも反応速度の向上を図ることができ

30 る。

【0011】この反応温度は、原料の種類によって好ましい範囲が適宜採用されるが、通常は20℃～100℃の範囲が好ましい。これは20℃未満であると反応の進行が遅く収率は低くなり、一方、反応温度を100℃を超えて高くすると圧力容器を使用する必要があり、設備が大がかりとなってしまう、工業的に好ましくないからである。

【0012】使用する溶媒としては、アルコール/水混合溶媒が好ましく、上記アルコールとしては低級アルコール(メタノール、エタノール、プロパノール等)を挙げることができる。ここで、アルコール/水混合溶媒とするのは、水は反応に用いる亜硫酸水素ナトリウムを溶解させ、反応をスムーズに進行させるために必要であるからである。

【0013】アルコールに対する水の添加量としては、容量比で1:0.05～1:1程度、特に1:0.2～1:0.4が好ましい。これはこの範囲外であると、ヨウ化ペルフルオロアルキルビニルエーテルの溶解性が低下し、反応が十分に進まないため、目的とするヨウ化ペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の収率が低下し、好

ましくないからである。

【0014】ヨウ化ペルフルオロアルキルビニルエーテルに対する亜硫酸水素ナトリウムの添加量はモル比で1〜3、特に1.5〜2.5が好ましい。これはヨウ化ペルフルオロアルキルビニルエーテルに対する亜硫酸水素ナトリウムの量がモル比で1より少ないと、反応が十分に進まず、未反応のヨウ化ペルフルオロアルキルビニルエーテルが残り、問題となり、一方、モル比で3を超える場合には、反応系中に不要な亜硫酸水素ナトリウムが増えるのみで反応上メリットがなく、工業的にもコスト高となり、共に、好ましくないからである。また、ヨウ化ペルフルオロアルキルビニルエーテルに対する亜鉛又は亜鉛-銅系合金の添加量はモル比で1以上、特に1.5〜3が好ましい。これはモル比が1より小さい場合では、反応に必要な活性金属量に満たないため、反応が十分に進まず、未反応のヨウ化ペルフルオロアルキルビニルエーテルが残り、問題であり、一方、モル比が3を超えた場合では、反応系に不要な活性金属が増えるのみで反応上メリットがなく、工業的にもコスト高となり、共に、好ましくないからである。反応時には、ヨウ化ペルフルオロアルキルビニルエーテルが亜鉛と反応してヨウ化亜鉛化合物を形成していると考えられ、この化合物を介して亜硫酸水素ナトリウムと反応してスルホン酸ナトリウム基を有するペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体を生成する。

【0015】上記官能基を有するペルフルオロアルキルビニルエーテルは、酸又は酸塩の形においてパーオキシド系開始剤を用いて水性媒体中で重合させることができる。共重合体の製造において、重合温度は30℃から100℃が好ましい。これは温度が30℃未満であると、共重合反応が抑えられ、目的とする共重合体を得ることができず、一方、100℃を超えて加熱しても、設備が大がかりとなってしまう、工業的に好ましくないからである。

【0016】また、重合圧力は2〜10kg/cm²Gが好ましい。これは温度が2kg/cm²G未満の加圧であると、共重合反応速度を実用上満足できる高さに維持することが困難で、目的とする共重合体を得ることができないからである。一方、10kg/cm²Gを超えて加圧しても、共重合体中の官能基濃度が低くなり、性能の低下につながる。とともに、工業的にも装置及びその操作の点で好ましくないからである。

【0017】本発明の重合体は、-SO₃Na基を含有する共重合体であり、この共重合体を酸処理することでスルホン酸基を含有する共重合体とすることができる。この官能基を有するペルフルオロアルキルビニルエーテルは他のフッ素系オレフィンと共重合することにより、官能基を有するイオン交換膜として使用可能であり、親水性の隔膜、分離膜、イオン交換膜として応用が可能である。

【0018】

【実施例】以下、本発明の効果を示す実施例を比較例と共に説明する。

【参考例】攪拌器、冷却器及び滴下ロートの付いた200mlの三つ口フラスコに、四塩化炭素50ml、セシウムフルオリド0.75gを入れ、容器内の温度を0℃に保った。次に、攪拌しながら、ICF₂CF₂O 10gをゆっくり滴下して、セシウムアルコキシド化合物とした。コールドトラップを-80℃で冷却しながら、HFPO 15gを加えることで、FOCCF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂Iが10.8g生成し、この化合物に、水酸化ナトリウムのエチルアルコール溶液10wt%を加えてカルボン酸塩とした後溶媒を留出し、250℃に加熱して脱炭酸反応によりオレフィン化合物CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂Iを6.5g得た(収率29%)。

【0019】【実施例1】200mlの三つ口フラスコに、エタノール/水(50ml/15ml)混合溶媒、ヨウ化ペルフルオロアルキルビニルエーテル化合物としてCF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂Iを4.9g、亜硫酸水素ナトリウム2gを入れ、活性金属として亜鉛-銅系合金粉末(亜鉛含有率95wt%)を2g添加して、75℃-8時間反応を行った。反応液を濾過して固形物を取り除き、濾液から溶媒を溜去すると、白色の化合物が生成し、この化合物を水/エタノール混合溶媒中で再結晶を繰り返すことによりペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体であるCF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₃Naが3.5g(収率75%)得られた。得られた生成物は、赤外線吸収スペクトル及びNMRスペクトル測定により、ペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の構造であることを確認した。

【0020】【実施例2】実施例1において、ヨウ化ペルフルオロアルキルビニルエーテル化合物としてCF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂Iを6.6g添加した以外は、実施例1と同様に操作した。その結果、ペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体であるCF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₃Naが4.4g(収率70%)得られた。

【0021】【実施例3】実施例1において、アルコールとしてエタノールの代わりにイソプロパノール15ml添加し、イソプロパノール/水(50ml/15ml)混合溶媒とした以外は、実施例1と同様に操作した。その結果、ペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体であるCF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₃Naが3.6g(収率77%)得られた。

【0022】【実施例4】実施例1において、亜鉛含有率50wt%である亜鉛-銅系合金を添加した以外は実施例1と同様に操作した。その結果、ペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体であるCF₂=CFOCF₂CF

5

$(\text{CF}_3)_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ が3.2g (収率68%) 得られた。

【0023】[実施例5] 実施例1において、活性金属として亜鉛粉末を2g 添加した以外は実施例1と同様に操作した。その結果、ペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体である $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ が2.8g (収率60%) 得られた。

【0024】[比較例1] 200ml の三つ口フラスコに、エタノール/水 (50ml/15ml) 混合溶媒、ヨウ化ペルフルオロアルキルビニルエーテル化合物として $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ を4.9g、亜硫酸水素ナトリウムを2g 添加し、亜鉛-銅系合金を添加しないで75℃-8時間反応を行った。反応液を濾過して固形物を取り除き濾液から溶媒を溜去した後、この化合物を水/エタノール混合溶媒中で再結晶を繰り返したが、生成物は認められなかった。

【0025】[比較例2] 実施例1において、溶媒としてエタノール単独溶媒とした以外は、実施例1と同様に操作した。その結果、ペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体である $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ が1.0g (収率21%) しか得られなかった。

【0026】[応用例1] 内容積300 cm^3 のステンレス製オートクレーブ中に脱酸素水80mlを入れ、この中に $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 3g、ペルオキシ二硫酸アンモニウム0.15g及びイソプロピルアルコール5mlを加え、容器内をテトラフルオロエチレンガスで置換して5 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ を保持し、攪拌下60℃で8時間反応させた。反応終了後、未反応のテトラフルオロエチレンガスを放出して、水中に分散して

6

共重合体は、赤外線吸収スペクトル及びNMRスペクトル測定により、官能基濃度14モル%の共重合体であることを確認した。

【0027】[応用例2] 内容積300 cm^3 のステンレス製オートクレーブ中に脱酸素水80mlを入れ、この中に $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 3g、ペルオキシ二硫酸アンモニウム0.1g 及びイソプロピルアルコール5mlを加え、容器内をテトラフルオロエチレンガスで置換して5 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ を保持し、攪拌下60℃で8時間反応させた。反応終了後、未反応のテトラフルオロエチレンガスを放出して生成物を回収し、共重合体2.6g を得た。得られた共重合体は、赤外線吸収スペクトル及びNMRスペクトル測定により、官能基濃度17モル%の共重合体であることを確認した。

【0028】

【発明の効果】本発明は、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CFY})_n\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ (但し、式中のYはフッ素又はトリフルオロメチル基、nは1~3の整数を表す。) で表されるヨウ化ペルフルオロアルキルビニルエーテルに、亜鉛又は亜鉛-銅系合金の存在下、極性溶媒中で亜硫酸水素ナトリウムを作用させ、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CFY})_n\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ で表される化合物を得るようにしたので、熱分化時の環化反応による収率の低下を抑え、目的とする官能基を有するペルフルオロアルキルビニルエーテル化合物を高収率で安価に得ることが可能となる。

【0029】また、得られたペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体を、フッ素系オレフィンと共重合することにより、親水基の隔膜、分離膜、イオン交換膜として応用することが可能となる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

// C07B 61/00

識別記号

300

FI

C07B 61/00

300

First Hit

End of Result Set



Generate Collection

Print

L7: Entry 2 of 2

File: DWPI

May 18, 1999

DERWENT-ACC-NO: 1999-352836

DERWENT-WEEK: 199934

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Preparation of perfluoroalkyl vinyl ether derivs. used in e.g. separation membrane mfr. - by reacting perfluoroalkyl vinyl ether iodide with sodium bisulphite in polar solvent in presence of zinc or zinc-copper alloy

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI JUKOGYO KK (MITO)

PRIORITY-DATA: 1997JP-0230143 (August 27, 1997)

Search Selected

Search ALL

Clear

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 11130743 A	May 18, 1999		004	C07C309/10

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 11130743A	November 13, 1997	1997JP-0311776	

INT-CL (IPC): C07 B 61/00; C07 C 303/32; C07 C 309/10; C08 F 16/14; C25 B 13/08; H01 M 8/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11130743A

BASIC-ABSTRACT:

preparation of a perfluoroalkyl vinyl ether deriv. of formula $CF_2=CF(OCF_2CFY)nOCF_2CF_2SO_3Na$ comprises reacting a perfluoroalkyl vinyl ether iodide of formula $CF_2=CF(OCF_2CFY)nOCF_2CF_2I$ (with $Y=F$ or trifluoromethyl and $n=1-3$) with sodium bisulphite in a polar solvent in the presence of zinc or zinc-copper alloy.

USE - Copolymerisation of the perfluoroalkyl vinyl ether derivs. with fluorinated olefins forms products for use in hydrophilic diaphragms, separation membranes and ion-exchange membranes.

ADVANTAGE - The preparation can give perfluoroalkyl vinyl ether derivs. bearing a functional gp. in high yield economically by suppressing cyclisation reaction causing a fall in yield. The perfluoroalkyl vinyl ether derivs. can be polymerised in an aq. medium in the presence of a peroxide initiator.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11130743A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

h e b b g e e f c e f

e ge

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A41 E12 X16

CPI-CODES: A01-A; A01-D; A01-D12; A02-A01; A04-E; A04-E10; A12-W11A; E10-A09B8;

EPI-CODES: X16-C;

h e b b g e e f c e f

e ge